

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/07983

10.11.00

EU

JP00/7983

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年11月11日

REC'D 03 JAN 2001

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第321359号

WIPO PCT

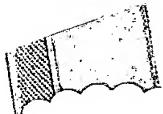
出願人
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

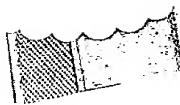
097868654

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

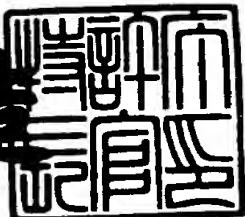


2000年12月15日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3103519

【書類名】 特許願

【整理番号】 00526

【提出日】 平成11年11月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 7/02

B32B 27/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 玉井 公則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 山田 千恵子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 山崎 勝彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064002

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

| | | |
|-----------|-----|---|
| 【物件名】 | 明細書 | 1 |
| 【物件名】 | 図面 | 1 |
| 【物件名】 | 要約書 | 1 |
| 【プルーフの要否】 | 要 | |

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハードコート層を有する透明プラスチックフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックベースフィルムの片面にハードコート層を有する透明プラスチックフィルムであって、

前記ベースフィルム厚を x (μm) で表し、前記ハードコート層を有するプラスチックフィルムを22℃、片側固定、引張り速度20mm/minの条件で引っ張った時の伸び率を y (%) で表して、

$$x \leq 100 \text{において, } y < 5.7$$

$$100 \leq x \leq 150 \text{において, } y < -0.018x + 7.5$$

$$150 \leq x \leq 200 \text{において, } y < -0.008x + 6.0$$

$$200 \leq x \leq 300 \text{において, } y < -0.005x + 5.4$$

$$300 \leq x \leq 400 \text{において, } y < -0.003x + 4.8$$

$$400 \leq x \leq 500 \text{において, } y < -0.002x + 4.4$$

$$500 \leq x \text{において, } y < 3.4$$

の関係を満たす領域では、前記条件での引張試験を行った際にハードコート層にクラックが発生しない、ハードコート層を有する透明プラスチックフィルム。

【請求項2】 前記プラスチックベースフィルムがポリカーボネートフィルムである、請求項1に記載のハードコート層を有する透明プラスチックフィルム。

【請求項3】 ロール状に巻かれている、請求項1又は2に記載のハードコート層を有する透明プラスチックフィルム。

【請求項4】 前記プラスチックベースフィルムは、膜厚が100 μm ~500 μm のものである、請求項1~3のうちのいずれか1項に記載のハードコート層を有する透明プラスチックフィルム。

【請求項5】 射出成形によりプラスチック成形品を製造するにあたり、プラスチックベースフィルムの片面にハードコート層を有する透明プラスチックフィルムを、ハードコート層が射出成形用金型内の方の型面を向くようにセット

し、前記フィルムのベース面と他方の型面との間にキャビティーが形成されるように型締めし、その後、前記キャビティー内に溶融樹脂を射出して、冷却し、成形品本体を成形すると共に、成形品本体の表面に前記プラスチックフィルムを積層一体化して、ハードコート層が付与された成形品を得るために用いられる、請求項1～4のうちのいずれか1項に記載のハードコート層を有する透明プラスチックフィルム。

【請求項6】 射出成形によりプラスチック板状成形品を製造するにあたり、プラスチックベースフィルムの片面にハードコート層を有する透明プラスチックフィルム2枚を、それぞれハードコート層が射出成形用金型内の一方の型面及び他方の型面を向くようにセットし、前記両フィルムのベース面同士の間にキャビティーが形成されるように型締めし、その後、前記キャビティー内に溶融樹脂を射出して、冷却し、成形品本体を成形すると共に、成形品本体の両面に前記プラスチックフィルムを積層一体化して、両面にハードコート層が付与された板状成形品を得るために用いられる、請求項1～4のうちのいずれか1項に記載のハードコート層を有する透明プラスチックフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、片面にハードコート層を有する透明プラスチックフィルムに関し、より詳しくは、射出成形法によりハードコート層が付与されたポリカーボネート成形品（例えば、基板など）を作製する際に用いるハードコート層付きポリカーボネートフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、その他の合成樹脂からなるプラスチック成形品は、成形性が良いこと、透明性に優れること、軽量であること、安価であることなどの利点を有し、各種工業材料、建築材料、装飾材料、光学材料、家庭材料などとして広く使用されている。

【0003】

一方、プラスチック成形品は、ガラス、金属などに比較すると、その表面硬度が低いため耐擦傷性が悪く、表面にキズが付き易く、透明性が低下したり、汚染性が高くなるなどの問題を有している。そのため、プラスチック成形品の表面硬度を高くして耐擦傷性を改善する必要がある。

【0004】

プラスチック成形品の耐擦傷性を改善する一つの方法として、プラスチック成形品の表面にハードコート材からなるハードコート層を形成し、表面硬度を向上させることが行われている。

【0005】

ハードコート材としては、エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、アミノ樹脂系、ポリシロキサン系などがある。ハードコート層の形成は、これらのハードコート材組成物を適当な溶剤に溶解し、成形品表面へのスプレー塗布、あるいは浸漬塗布などのコーティング手段によって数 μm から数 $10\mu\text{m}$ の膜厚のハードコート塗膜を形成し、次いで、加熱又は紫外線照射などの手段によって硬化することにより行われる。

【0006】

しかし、この方法では樹脂成形品の表面硬度を向上できるものの、工業生産という観点からは好ましくない。その理由として、次の①～⑤等が挙げられる。

①ハードコート層の形成を成形品毎に行わなければならず、生産効率が低い。自動車等の窓のような板状の成形品を得る場合にも、連続生産が困難であり、成形された基板毎に1枚ずつ塗布、硬化を行うという枚葉方式とならざるを得ない。②スプレー塗布や浸漬塗布などのコーティング手段では均一な膜厚が得られないため、製品の表面硬度にむらが生じる。③成形品の一面のみ（例えば、基板の片面のみ）にハードコート層を形成する場合の浸漬塗布では、非塗布部分にマスキングをしなければならない。④ハードコート層を形成すべき成形品の搬送に多大な経費が必要になる。⑤熱処理タイプのハードコート材の場合には、射出成形で作製したプラスチック成形品に存在する分子配向や残留応力が原因となる反りやねじれ等による寸法変化が生じ、クラックが発生する。

【0007】

これらの問題を解決するために、予めハードコート層を付与したプラスチックフィルムをプラスチック成形品を射出成形する時に供するという方法が考えられた。これは、予めハードコート層を付与したプラスチックフィルムを、ハードコート層が射出成形機の金型の一方の型面を向くように、すなわち、ハードコート層が最終成形品の意図する外面に位置するように装着し、次に、金型を閉じ、プラスチックフィルムのベース面と金型の他方の型面との間のキャビティ内にノズルから溶融樹脂を注入して、冷却し、成形する、という方法である。プラスチックフィルムと溶融樹脂が同種又は同系統の樹脂であれば、両者はその界面で相溶し完全に一体化する。この方法では、射出成形と同時にハードコート層が付与された最終成形品が得られる。

【0008】

また、この方法では、予めハードコート層を付与したプラスチックフィルム2枚を用いて、それぞれのハードコート層が金型の一方の型面及び他方の型面を向くように、すなわち、ハードコート層が最終板状成形品の意図する両外面に位置するように装着して、射出成形を行うことにより、1回の一体化処理で最終板状成形品の両外面にハードコート層を付与することも可能である。この方法については、特公平1-47284号公報、特公平4-9648号公報及び特公平4-9649号公報が参考される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この方法では解決しなければならない品質上の問題がある。それは成形後のハードコート層にひびが入る（クラックが発生する）という問題である。

【0010】

射出成形時に使用する溶融樹脂の温度が高い（例えば、ポリカーボネートの場合310～320℃）ので、プラスチックフィルムを通してハードコート層も高温になる。この際、ハードコート層はすでに架橋、硬化しているためプラスチックフィルムの伸びに追随できない。また、高温状態から常温に冷却される過程で、ハードコート層と、プラスチックフィルムや溶融樹脂との収縮率が大きく異

なるため、ハードコート層にクラックが入ると考えられる。

【0011】

この問題を解決するために、プラスチックフィルムの厚さを厚くして、射出成形時にハードコート層にかかる温度をできるだけ抑えるという方法が考えられる。しかし、そのためにはプラスチックフィルムの厚さを500μm程度もしくはそれ以上にする必要がある。厚さが500μmを超えるプラスチックフィルムをうまくロール状に巻き取るには多大の労力を要するため、このような厚いプラスチックフィルム上へのハードコート層の形成は、連続方式では困難であり枚葉方式で行わなければならない。つまり、ハードコート層付きプラスチックフィルムを用意する時点で、成形品基板に直接ハードコート層を付与する場合と同じような問題が起きてしまう。

【0012】

また一方で、特開平11-70606号公報には、電気製品のタッチパネル等に使用される、ハードコート層が設けられたプラスチックフィルムであって、ハードコートの鉛筆硬度が2H以上で、かつマンドレル試験で10mm以上の曲率の際クラックの入らないハードコートフィルムが記載されている。しかしながら、同号公報では、ハードコート層の伸び率については何ら考慮されていない。

【0013】

そこで、本発明の目的は、射出成形法によりハードコート層が付与されたプラスチック成形品を作製する際に用いるハードコート層付きプラスチックフィルムであって、成形後のハードコート層にクラックが発生しないハードコート層付きプラスチックフィルムを提供することにある。特に、本発明の目的は、射出成形法によりハードコート層が付与されたポリカーボネート成形品を得るためにハードコート層付きポリカーボネートフィルムを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは銳意検討した結果、成形後のハードコート層のクラックの発生は常温(22°C)でのハードコート層の伸び率と関係することを見いだした。そして、さらに詳細に検討し、プラスチックベースフィルム厚xと、ハードコート層

付きプラスチックフィルムを特定条件で引っ張った時の伸び率yとが特定の関係を満たす領域では、ハードコート層にクラックが発生しないハードコート層付きプラスチックフィルムであれば、成形後にもクラックが発生しないことを見いだし、本発明に到達した。

【0015】

すなわち、本発明は、プラスチックベースフィルムの片面にハードコート層を有する透明プラスチックフィルムであって、

前記ベースフィルム厚をx(μm)で表し、前記ハードコート層を有するプラスチックフィルムを22℃、片側固定、引張り速度20mm/minの条件で引っ張った時の伸び率をy(%)で表して、

$$x \leq 100 \text{において、 } y < 5.7$$

$$100 \leq x \leq 150 \text{において、 } y < -0.018x + 7.5$$

$$150 \leq x \leq 200 \text{において、 } y < -0.008x + 6.0$$

$$200 \leq x \leq 300 \text{において、 } y < -0.005x + 5.4$$

$$300 \leq x \leq 400 \text{において、 } y < -0.003x + 4.8$$

$$400 \leq x \leq 500 \text{において、 } y < -0.002x + 4.4$$

$$500 \leq x \text{において、 } y < 3.4$$

の関係を満たす領域では、前記条件での引張試験を行った際にハードコート層にクラックが発生しない、ハードコート層を有する透明プラスチックフィルムである。

【0016】

図1は、前記ベースフィルム厚x(μm)と前記ハードコート層付きプラスチックフィルムの引張試験の伸び率y(%)との関係を表すグラフである。すなわち、前記グラフにおいて、直線A-B、直線B-C、直線C-D、直線D-E及び直線E-Fは、それぞれ、

$$A-B : 100 \leq x \leq 150 \text{において、 } y = -0.018x + 7.5$$

$$B-C : 150 \leq x \leq 200 \text{において、 } y = -0.008x + 6.0$$

$$C-D : 200 \leq x \leq 300 \text{において、 } y = -0.005x + 5.4$$

$$D-E : 300 \leq x \leq 400 \text{において、 } y = -0.003x + 4.8$$

E-F: $400 \leq x \leq 500$ において、 $y = -0.002x + 4.4$

を示す。本発明のハードコート層を有する透明プラスチックフィルムは、図1のグラフの下側の領域（斜線を付した領域）においては、前記条件での引張試験を行った際にハードコート層にクラックが発生しない。

【0017】

本発明において、前記プラスチックベースフィルムとしては、ポリカーボネートフィルムが好適である。

本発明において、前記ハードコート層を有する透明プラスチックフィルムは、生産効率の観点から、ロール状に巻かれていることが好ましい。

本発明において、前記プラスチックベースフィルムは、生産効率の観点から、膜厚が $100\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ のものであることが好ましい。

【0018】

本発明のハードコート層付きプラスチックフィルムは、射出成形によりプラスチック成形品を製造するにあたり、プラスチックベースフィルムの片面にハードコート層を有する透明プラスチックフィルムを、ハードコート層が射出成形用金型内的一方の型面を向くようにセットし、前記フィルムのベース面と他方の型面との間にキャビティーが形成されるように型締めし、その後、前記キャビティー内に溶融樹脂を射出して、冷却し、成形品本体を成形すると共に、成形品本体の表面に前記プラスチックフィルムを積層一体化して、ハードコート層が付与された成形品を得るために、好ましく用いられる。

【0019】

また、本発明のハードコート層付きプラスチックフィルムは、射出成形によりプラスチック板状成形品を製造するにあたり、プラスチックベースフィルムの片面にハードコート層を有する透明プラスチックフィルム2枚を、それぞれハードコート層が射出成形用金型内的一方の型面及び他方の型面を向くようにセットし、前記両フィルムのベース面同士の間にキャビティーが形成されるように型締めし、その後、前記キャビティー内に溶融樹脂を射出して、冷却し、成形品本体を成形すると共に、成形品本体の両面に前記プラスチックフィルムを積層一体化して、両面にハードコート層が付与された板状成形品を得るために、好ましく用い

られる。

【0020】

このような成形品としては、例えば、乗用車やバスなど自動車の窓、電車や飛行機などの窓、ショーウィンドー、サンテラス用透明板、自動車のサンルーフ等が挙げられるが、他にも種々の成形品に本発明のハードコート層付き透明プラスチックフィルムを適用することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

図2は、本発明のハードコート層付き透明プラスチックフィルムの断面図である。本発明のハードコート層付き透明プラスチックフィルム(1)は、プラスチックベースフィルム(1a)の片面にハードコート層(1b)を有する。

【0022】

プラスチックベースフィルム(1a)の材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられるが、透明性に優れ、軽量で耐衝撃性に優れる点から、ポリカーボネート樹脂が好適である。また、自動車の窓等のように成形品本体がポリカーボネート樹脂からなる場合にも、成形品本体とベースフィルムとの一体化を考慮すると、プラスチックベースフィルムの材料としてポリカーボネート樹脂が好適である。成形品本体とベースフィルムの材料が同一のもの又は相溶化しやすい類似構造のものであれば、射出成形次に相溶一体化しやすく好ましい。

【0023】

ハードコート層(1b)は、プラスチックベースフィルム(1a)上にハードコート材組成物を塗布し、乾燥、硬化することにより形成される。

ハードコート材としては、シリコーン系、メラミン系等の熱硬化型ハードコート材もあるが、硬化反応性等の製造性の点から、紫外線硬化型ハードコート材の方が好ましい。

紫外線硬化型ハードコート材としては、不飽和ポリエステル樹脂系、アクリル系等のラジカル重合性ハードコート材、エポキシ系、ビニルエーテル系等のカチオン重合性ハードコート材を用いることができる。硬化反応性、表面硬度を考慮

すると、アクリル系のラジカル重合性ハードコート材が望ましい。

【0024】

アクリル系のラジカル重合性ハードコート材は、分子内に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート及び光重合開始剤を主たる構成成分とする。

【0025】

多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、1, 6-ヘキサンジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）-イソシアヌル酸エステル（メタ）アクリレート等の3官能（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の4官能以上の（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0026】

これらのうち、例えば、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が高い硬度が得られる点から好ましい。

これらのうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記多官能（メタ）アクリレートの使用量は、ハードコート材中（固形分換算）20～80重量%程度である。

【0027】

さらに、上記多官能（メタ）アクリレートの他に、光重合性オリゴマーあるいはポリマーを用いることもできる。例えば、末端に（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーあるいはポリマーであって、重量平均分子量M_wが例えば1000～50000程度のものである。オリゴマーあるいはポリマー部としては、例えば、ウレタン重合体、エポキシ重合体、ポリエステル重合体、スチレン重合体

、スチレン／アクリロニトリル共重合体、スチレン／（メタ）アクリレート共重合体、（メタ）アクリレート重合体、ブタジエン重合体、シリコーン重合体から形成されるもの等が挙げられる。光重合性オリゴマーあるいはポリマーとしては、例えば、多価アルコールと多価イソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートとを反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート、多価アルコールと多価カルボン酸及び／又はその無水物と（メタ）アクリル酸とをエステル化させて得られるポリエステル（メタ）アクリレート、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物に（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート、ポリスチリル（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0028】

光重合開始剤は、公知の種々のものを用いることができる。例えば、ケトン類（アセトフェノン、プロピオフェノン、アントラキノン、チオキサントン、ベンゾフェノン又はそれらの誘導体）、安息香酸エステル類（例えばp-ジメチルアミノ安息香酸メチル）、ベンゾインエーテル又はその誘導体（例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル）、アシルホスフィンオキシド等から選択するとよい。もちろん、これら以外のものを用いてもよい。

光重合開始剤の使用量は、例えば、前記多官能（メタ）アクリレート（A）100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部程度の範囲から選択できる。

【0029】

前記ハードコート材を希釈する有機溶剤としては、ハードコート材を構成する材料が可溶なものであれば、制限なく使用できる。例えば、有機溶剤として、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトン（M E K）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、ジブチルヒドロキシトルエン、キシレン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ

、エチルセロソルブ、ジブチルマレート等が挙げられる。有機溶剤を単独で用いてもよいが、プラスチックベースフィルムへのハードコート層の密着性や、ハードコート層の硬度等を考慮して、2種以上を混合して用いることが多い。

【0030】

ハードコート材組成物における紫外線硬化型ハードコート材と有機溶剤の配合割合は、組成物全体を基準として、通常、紫外線硬化型ハードコート材20～80重量%、有機溶剤20～80重量%程度である。ハードコート材の良好な溶解性、適切な粘度（塗布適性）が得られるように決定すればよい。

【0031】

また、ハードコート材組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤等の各種公知の添加剤を含ませてもよい。

【0032】

ハードコート材組成物は、多官能（メタ）アクリレート及び光重合開始剤等のハードコート材成分を上記特定の有機溶剤に、常法により分散又は溶解して得ることができる。

【0033】

本発明のハードコート層付きプラスチックフィルムを得るには、生産効率の点から、ロール状に巻かれた長尺のプラスチックベースフィルムに連続的にハードコート材組成物を塗布、乾燥、硬化させ、その後、ロール状に巻き取る方法が好適である。

【0034】

ハードコート材組成物の連続的塗布は、バーコート法、ドクターブレード法、リバースコート法、メイヤーバーコート法、グラビアコート法、コンマコート法、スリットダイコート法等の公知の方法で行うことができる。

【0035】

塗布後の乾燥は、例えば50～120℃の温度範囲で、例えば10秒～5分間程度で行うとよい。乾燥後、紫外線照射を行い、硬化させる。紫外線照射は、キセノンランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タンクステンランプ等のランプを用いて、紫

外線を200~2000mJ/cm²程度照射するとよい。硬化後、ハードコート層が形成されたフィルムをロール状に巻き取る。

【0036】

ハードコート材の種類によって程度の差はあるが、一般に紫外線照射量を増やすと硬化がより進む。そのため、前記引張試験を行った際に、より低い伸び率yでクラックが発生する傾向にある。

【0037】

プラスチックベースフィルムは、膜厚100μm~500μmのものが好ましく、膜厚200μm~400μmのものがより好ましい。100μmよりも薄いと、ハードコート層付きフィルムを射出成形金型に装着する際、フィルムにシワが入ったり、また、作業性も悪くなる。一方、500μmよりも厚いフィルムでは、塗布時のベースフィルムの搬送やロール状に巻く際により大きな労力を要するようになる。

【0038】

図1に示されるように、プラスチックベースフィルムの膜厚xが大きくなるほど、前記引張試験を行った際に、より低い伸び率yでクラックが発生しても、本発明の要件を満たし得るようになる。ベースフィルムの膜厚が大きくなるほど、ハードコート層付きプラスチックフィルムを射出成形に用いた場合に、ハードコート層にかかる温度が抑えられるので、前記引張試験でのクラック発生時の伸び率yが低くても、実用的性能を満たし得るようになる。

【0039】

ハードコート層の厚さは、通常、硬化後0.5μm~20μm程度、好ましくは2μm~15μm程度になるようにすればよい。

ハードコート層が厚くなるほど、前記引張試験を行った際に、より低い伸び率yでクラックが発生する傾向にある。

【0040】

本発明の要件を満たす、すなわち、図1のグラフの斜線を付した領域においては、前記条件での引張試験を行った際にハードコート層にクラックが発生しないハードコート層付きプラスチックフィルムを得るには、以下のようにすればよい

。 使用するハードコート材によって、ハードコート材それぞれの絶対的な硬さに違いがある。硬いハードコート層ほど、プラスチックベースフィルムの伸びに追随できにくくなる。まず、ハードコート材特有の硬さを考慮する。

— 【0041】

そして、上述したように、ハードコート層形成時の紫外線照射量が増えるほど、またハードコート層が厚くなるほど、前記引張試験を行った際に、より低い伸び率 γ でクラックが発生する傾向にあり、逆に、プラスチックベースフィルムの膜厚 x が大きくなるほど、前記引張試験を行った際に、より低い伸び率 γ でクラックが発生しても、本発明の要件を満たし得る傾向にある。これらの諸条件を考慮、調整して、本発明の要件を満たすハードコート層付きプラスチックフィルムを得ることができる。

【0042】

次に、図3、4、5及び6を参照して、本発明のハードコート層付きプラスチックフィルムの射出成形法における用途について説明する。

図3は、射出成形用金型を型締めした状態を示す断面図であり、図4は、図3の射出成形により得られたハードコート層が付与された成形品の層構成を示す断面図である。

図5は、射出成形用金型を型締めした状態を示す断面図であり、図6は、図5の射出成形により得られた両面にハードコート層が付与された成形品の層構成を示す断面図である。

【0043】

図3において、本発明のハードコート層付きプラスチックフィルム(1)を、ハードコート層(1b)が射出成形用金型の可動型(3)面を向くようにセットし、前記フィルムベース面(1a)と固定型(4)面との間にキャビティー(5)が形成されるよう型締めする。その後、常法によりゲート(6)から前記キャビティー(5)内に溶融樹脂を射出して、冷却する。

【0044】

この操作により、図4に示すように、成形品本体(2)が成形されると同時に、

成形品本体(2)の表面に前記プラスチックフィルム(1)が積層一体化されて、ハードコート層(1b)が付与された成形品が得られる。この際、成形品本体(2)を構成する射出すべき溶融樹脂とベースフィルム(1a)の材料は、互いに相溶化しやすいもの、特に同一材料であることが好ましい。射出成形時の熱により、ベースフィルム(1a)のキャビティー(5)側の表面が溶けて溶着し、成形品本体(2)と強固に一体化される。成形後、両金型(3)(4)を開けて成形品を取り出し、必要部分をトリミングして完成品を得る。

【0045】

本発明のハードコート層付きプラスチックフィルム(1)を用いることにより、射出成形時の熱、また高温状態から常温への冷却にもかかわらず、ハードコート層にクラックが入ることがない。

【0046】

図5は、両面にハードコート層が付与された成形品を製造する場合を示し、2枚の本発明のハードコート層付きプラスチックフィルムを用いる。

図5において、ハードコート層付きプラスチックフィルム(1)(1)を、それぞれハードコート層(1b)(1b)が射出成形用金型の可動型(7)面及び固定型(8)面を向くように、可動型(7)、固定型(8)とスライド型(9)との間に挟んでセットし、前記フィルムベース面(1a)(1a)同士の間にキャビティー(10)が形成されるよう型締めする。その後、常法によりゲート(11)から前記キャビティー(10)内に溶融樹脂を射出して、冷却する。

【0047】

この操作により、図6に示すように、成形品本体(2)が成形されると同時に、成形品本体(2)の両表面に前記プラスチックフィルム(1)(1)が積層一体化されて、両面にハードコート層(1b)(1b)が付与された成形品が得られる。成形後、金型(7)(8)(9)を開けて成形品を取り出し、必要部分をトリミングして完成品を得る。

【0048】

本発明のハードコート層付きプラスチックフィルム(1)(1)を用いることにより、射出成形時の熱、また高温状態から常温への冷却にもかかわらず、ハードコ

ート層にクラックが入ることがない。このようにして、両面にハードコート層が付与された成形品を得ることができる。また、用いる2枚のフィルム(1)(1)におけるハードコート層を本発明の範囲内で異ならしめると、成形品本体(2)の両面で異なる特徴を持たせたハードコート層を付与することも可能である。例えば、自動車の窓のような場合に、窓の外側と車内側とで、最適なハードコート層を付与することも可能である。

【0049】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において、量を示す「部」とは特に断りのない限り重量部を表す。

【0050】

【実施例1】

(プラスチックベースフィルム)

押出成形により作製された幅12cm、厚さ100μmのポリカーボネートフィルムを使用した。

(ハードコート材組成物A)

光重合性モノマー：

| | |
|--------------------|----|
| ペンタエリスリトールトリアクリレート | 4部 |
|--------------------|----|

| | |
|---------------------|-----|
| ペンタエリスリトールテトラアクリレート | 10部 |
|---------------------|-----|

| | |
|------------|-----|
| 光重合性オリゴマー： | 13部 |
|------------|-----|

ウレタンアクリレート(分子量1000～2000程度のもの)

| | |
|-----------------------------|----|
| 光重合開始剤：イルガキュアー184(チバガイギー社製) | 3部 |
|-----------------------------|----|

MEK／トルエン／酢酸ブチル／イソプロピルアルコール

| | |
|---------------|-----|
| =1/1/1/1(重量比) | 70部 |
|---------------|-----|

以上を混合、溶解して、紫外線硬化性樹脂組成物Aを得た。

【0051】

上記組成物をメイヤーバーコート法により上記100μm厚のポリカーボネートフィルム上に塗布、乾燥後、高圧水銀灯により紫外線照射(照射量：300m

J/cm^2) を行ない硬化させ、膜厚 5 μm のハードコート層を形成し、ロール状に巻き取った。このようにして、ハードコート層付き透明ポリカーボネートフィルムを得た。

【0052】

(引張り試験)

得られたハードコート層付きポリカーボネートフィルムを 15 cm × 1 cm に裁断し、サンプルのチャッキング幅が 10 cm になるようにテンションに装着した。次いで、下部チャッキング部は固定し、上部チャッキング部を 20 mm/m in の速度で上方向に引っ張り、該フィルムが何 % 伸びた時にハードコート層にクラックが入るかを観察した。クラックの観察は 10 倍の拡大鏡を用いて行なった。なお、引張り試験は 22 °C で行なった。

実施例 1 のハードコート層付きポリカーボネートフィルムのクラック発生時の伸び率は、8.2 % であった。

【0053】

(射出成形)

得られたハードコート層付きポリカーボネートフィルムを 10 cm × 20 cm に裁断した。このフィルムを、図 3 を参照して、ハードコート層(1b)が上側になるように射出成形用金型(3)(4)に装着し、型締めした。次に、溶融ポリカーボネート樹脂温度 315 °C、金型温度 80 °C、溶融ポリカーボネート樹脂充填時間と冷却時間を含めた成形時間 30 sec で射出成形を行ない、片面にハードコート層が付与された成形品基板を得た。成形後のハードコート層にクラックが発生しているか否かを、目視及び 10 倍の拡大鏡を用いて観察した。

実施例 1 のハードコート層付きポリカーボネートフィルムを用いた場合、成形後のハードコート層にクラックは発生していなかった。

【0054】

以下の実施例 2 ~ 24 及び比較例 1 ~ 12 で得られたハードコート層付きポリカーボネートフィルムについても、実施例 1 と同様に、引張り試験を行いクラック発生時の伸び率を求めた。また、実施例 1 と同様に、射出成形を行ない、成形後のハードコート層のクラック発生の有無を評価した。

【0055】

【実施例2】

厚さ150μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【実施例3】

厚さ200μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【実施例4】

厚さ300μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【実施例5】

厚さ400μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【実施例6】

厚さ500μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例1と同様に行なった。

【0056】

【実施例7】

ハードコート材組成物Aの塗布量を変えて、ハードコート層の膜厚を3μmにした以外は、実施例1と同様に行なった。

【実施例8】

ハードコート材組成物Aの塗布量を変えて、ハードコート層の膜厚を10μmにした以外は、実施例1と同様に行なった。

【0057】

【実施例9】

紫外線照射量を1000mJ/cm²にした以外は、実施例8と同様に行なった。

【比較例1】

ハードコート材組成物Aの塗布量を変えて、ハードコート層の膜厚を15μm

にした以外は、実施例9と同様に行なった。

【0058】

[実施例10]

(ハードコート材組成物B)

光重合性モノマー:

| | |
|------------------------------|-----|
| ジシクロペンタニルアクリレート | 8部 |
| ペンタエリスリトールトリアクリレート | 9部 |
| ペンタエリスリトールテトラアクリレート | 7部 |
| 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート | 3部 |
| 光重合開始剤: イルガキュアー907(チバガイギー社製) | 3部 |
| トルエン/イソプロピルアルコール=1/1(重量比) | 70部 |

以上を混合、溶解して、紫外線硬化性樹脂組成物Bを得た。

ハードコート材組成物Aに代えてハードコート材組成物Bを用いた以外は、実施例2と同様に行なった。

【0059】

[実施例11]

厚さ200μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例10と同様に行なった。

[実施例12]

厚さ300μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例10と同様に行なった。

[実施例13]

厚さ400μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例10と同様に行なった。

[実施例14]

厚さ500μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例10と同様に行なった。

【0060】

[実施例15]

ハードコート材組成物Aの代わりにハードコート材組成物Bを用いた以外は、実施例7と同様に行なった。

【比較例2】

厚さ100μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例10と同様に行なった。

【0061】

【実施例16】

紫外線照射量を1000mJ/cm²にした以外は、実施例11と同様に行なった。

【実施例17】

厚さ300μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例16と同様に行なった。

【実施例18】

ハードコート材組成物Bの塗布量を変えて、ハードコート層の膜厚を10μmにした以外は、実施例17と同様に行なった。

【実施例19】

厚さ400μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例18と同様に行なった。

【実施例20】

厚さ500μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例18と同様に行なった。

【0062】

【比較例3】

厚さ150μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例16と同様に行なった。

【比較例4】

厚さ200μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例18と同様に行なった。

【比較例5】

ハードコート材組成物Bの塗布量を変えて、ハードコート層の膜厚を15μmにした以外は、実施例18と同様に行なった。

【0063】

【実施例21】

ハードコート材組成物Bの塗布量を変えて、ハードコート層の膜厚を15μmにした以外は、実施例19と同様に行なった。

【実施例22】

厚さ500μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、実施例21と同様に行なった。

【0064】

【比較例6】

(ハードコート材組成物C)

光重合性モノマー：

| | |
|---------------------|-----|
| ベンタエリスリトールテトラアクリレート | 15部 |
|---------------------|-----|

| | |
|------------|-----|
| 光重合性オリゴマー： | 12部 |
|------------|-----|

| | |
|---------------------------------|--|
| ポリエステルアクリレート(分子量1200～1500程度のもの) | |
|---------------------------------|--|

| | |
|-----------------------------|----|
| 光重合開始剤：イルガキュアー184(チバガイギー社製) | 3部 |
|-----------------------------|----|

| | |
|---------------------------|-----|
| トルエン／イソプロピルアルコール=1／1(重量比) | 70部 |
|---------------------------|-----|

以上を混合、溶解して、紫外線硬化性樹脂組成物Cを得た。

ハードコート材組成物Bに代えてハードコート材組成物Cを用いた以外は、実施例17と同様に行なった。

【0065】

【比較例7】

ハードコート材組成物Bの代わりにハードコート材組成物Cを用いた以外は、比較例2と同様に行なった。

【比較例8】

厚さ150μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、比較例7と同様に行なった。

【比較例9】

厚さ200μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、比較例7と同様に行なった。

【比較例10】

厚さ300μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、比較例7と同様に行なった。

【0066】

【実施例23】

厚さ400μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、比較例7と同様に行なった。

【実施例24】

厚さ500μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、比較例7と同様に行なった。

【0067】

【比較例11】

紫外線照射量を1000mJ/cm²にした以外は、実施例23と同様に行なった。

【比較例12】

厚さ500μmのポリカーボネートフィルムを使用した以外は、比較例11と同様に行なった。

実施例1～24及び比較例1～11の結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

| | ハードコート材組成物 | ベース厚 (μm) | ハードコート層膜厚 (μm) | UV照射量 (mJ/cm²) | 引張り試験 クラック発生 時の伸び率(%) | 射出成形時 クラック発生 の有無 |
|-------|------------|--------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|
| 実施例1 | A | 100 | 5 | 300 | 8.2 | 発生なし |
| 実施例2 | A | 150 | 5 | 300 | 8.5 | 発生なし |
| 実施例3 | A | 200 | 5 | 300 | 9.3 | 発生なし |
| 実施例4 | A | 300 | 5 | 300 | 9.7 | 発生なし |
| 実施例5 | A | 400 | 5 | 300 | 10.2 | 発生なし |
| 実施例6 | A | 500 | 5 | 300 | 10.6 | 発生なし |
| 実施例7 | A | 100 | 3 | 300 | 10.0 | 発生なし |
| 実施例8 | A | 100 | 10 | 300 | 7.0 | 発生なし |
| 実施例9 | A | 100 | 10 | 1000 | 5.7 | 発生なし |
| 比較例1 | A | 100 | 15 | 1000 | 5.1 | 発生有り |
| 実施例10 | B | 150 | 5 | 300 | 4.8 | 発生なし |
| 実施例11 | B | 200 | 5 | 300 | 5.3 | 発生なし |
| 実施例12 | B | 300 | 5 | 300 | 5.6 | 発生なし |
| 実施例13 | B | 400 | 5 | 300 | 5.8 | 発生なし |
| 実施例14 | B | 500 | 5 | 300 | 6.0 | 発生なし |
| 実施例15 | B | 100 | 3 | 300 | 5.8 | 発生なし |
| 比較例2 | B | 100 | 5 | 300 | 4.6 | 発生有り |
| 実施例16 | B | 200 | 5 | 1000 | 4.4 | 発生なし |
| 実施例17 | B | 300 | 5 | 1000 | 4.5 | 発生なし |
| 実施例18 | B | 300 | 10 | 1000 | 3.9 | 発生なし |
| 実施例19 | B | 400 | 10 | 1000 | 4.1 | 発生なし |
| 実施例20 | B | 500 | 10 | 1000 | 4.3 | 発生なし |
| 比較例3 | B | 150 | 5 | 1000 | 4.2 | 発生有り |
| 比較例4 | B | 200 | 10 | 1000 | 3.8 | 発生有り |
| 比較例5 | B | 300 | 15 | 1000 | 3.5 | 発生有り |
| 実施例21 | B | 400 | 15 | 1000 | 3.6 | 発生なし |
| 実施例22 | B | 500 | 15 | 1000 | 3.8 | 発生なし |
| 比較例6 | C | 300 | 5 | 1000 | 3.0 | 発生有り |
| 比較例7 | C | 100 | 5 | 300 | 2.9 | 発生有り |
| 比較例8 | C | 150 | 5 | 300 | 3.2 | 発生有り |
| 比較例9 | C | 200 | 5 | 300 | 3.4 | 発生有り |
| 比較例10 | C | 300 | 5 | 300 | 3.6 | 発生有り |
| 実施例23 | C | 400 | 5 | 300 | 3.8 | 発生なし |
| 実施例24 | C | 500 | 5 | 300 | 3.9 | 発生なし |
| 比較例11 | C | 400 | 5 | 1000 | 3.0 | 発生有り |
| 比較例12 | C | 500 | 5 | 1000 | 3.1 | 発生有り |

【0069】

表1より、実施例1～24では、いずれも、成形後のハードコート層にクラックの発生は見られなかった。一方、比較例1～11では、成形後のハードコート層にクラックが発生していた。

【0070】

【実施例25】

実施例1で得られたハードコート層付きポリカーボネートフィルムを用いて、次のようにして射出成形を行った。

得られたハードコート層付きポリカーボネートフィルムを10cm×20cmに裁断し、2枚のフィルムとした。2枚のフィルムを、図5を参照して、それぞれハードコート層(1b)(1b)が上側及び下側になるように射出成形用金型(7)(8)(9)に装着し、前記両フィルムのベース(1a)(1a)面同士の間にキャビティー(10)が形成されるように型締めした。次に、溶融ポリカーボネート樹脂温度315℃、金型温度80℃、溶融ポリカーボネート樹脂充填時間と冷却時間を含めた成形時間30secで射出成形を行ない、両面にハードコート層が付与された成形品基板を得た。成形後のハードコート層にクラックが発生しているか否かを、目視及び10倍の拡大鏡を用いて観察したところ、両面いずれにもハードコート層にクラックは発生していなかった。

【0071】

【発明の効果】

本発明によれば、クラックが発生しないハードコート層を有するプラスチックフィルムが提供される。前記ハードコート層付きプラスチックフィルムは、耐擦傷性に優れ、各種工業材料、建築材料、装飾材料、光学材料、家庭材料などとして広く用いることができる。

【0072】

前記ハードコート層付きプラスチックフィルムは、射出成形法によりハードコート層が付与されたプラスチック成形品を作製する際に用いると、成形後のハードコート層にクラックが発生しない。特に、本発明によれば、射出成形法によりハードコート層が付与されたポリカーボネート成形品を得るためのハードコート

層付きポリカーボネートフィルムが提供される。

本発明のハードコート層付きプラスチックフィルムは、種々の射出成形品を製造する場合に用いることができるが、ハードコート層が付与された自動車の窓、電車や飛行機などの窓、ショーウィンドー、サンテラス用透明板、自動車のサンルーフ等を製造する場合に、とりわけ好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ハードコート層付きプラスチックフィルムにおけるベースフィルム厚 x (μm) とハードコート層付きプラスチックフィルムの引張試験の伸び率 y (%)との関係を表すグラフである。

【図2】 本発明のハードコート層付き透明プラスチックフィルムの断面図である。

【図3】 本発明のハードコート層付き透明プラスチックフィルムの用途を説明するための図であり、射出成形用金型を型締めした状態を示す断面図である。

【図4】 図3の射出成形により得られたハードコート層が付与された成形品の層構成を示す断面図である。

【図5】 本発明のハードコート層付き透明プラスチックフィルムの用途を説明するための図であり、射出成形用金型を型締めした状態を示す断面図である。

【図6】 図5の射出成形により得られた両面にハードコート層が付与された成形品の層構成を示す断面図である。

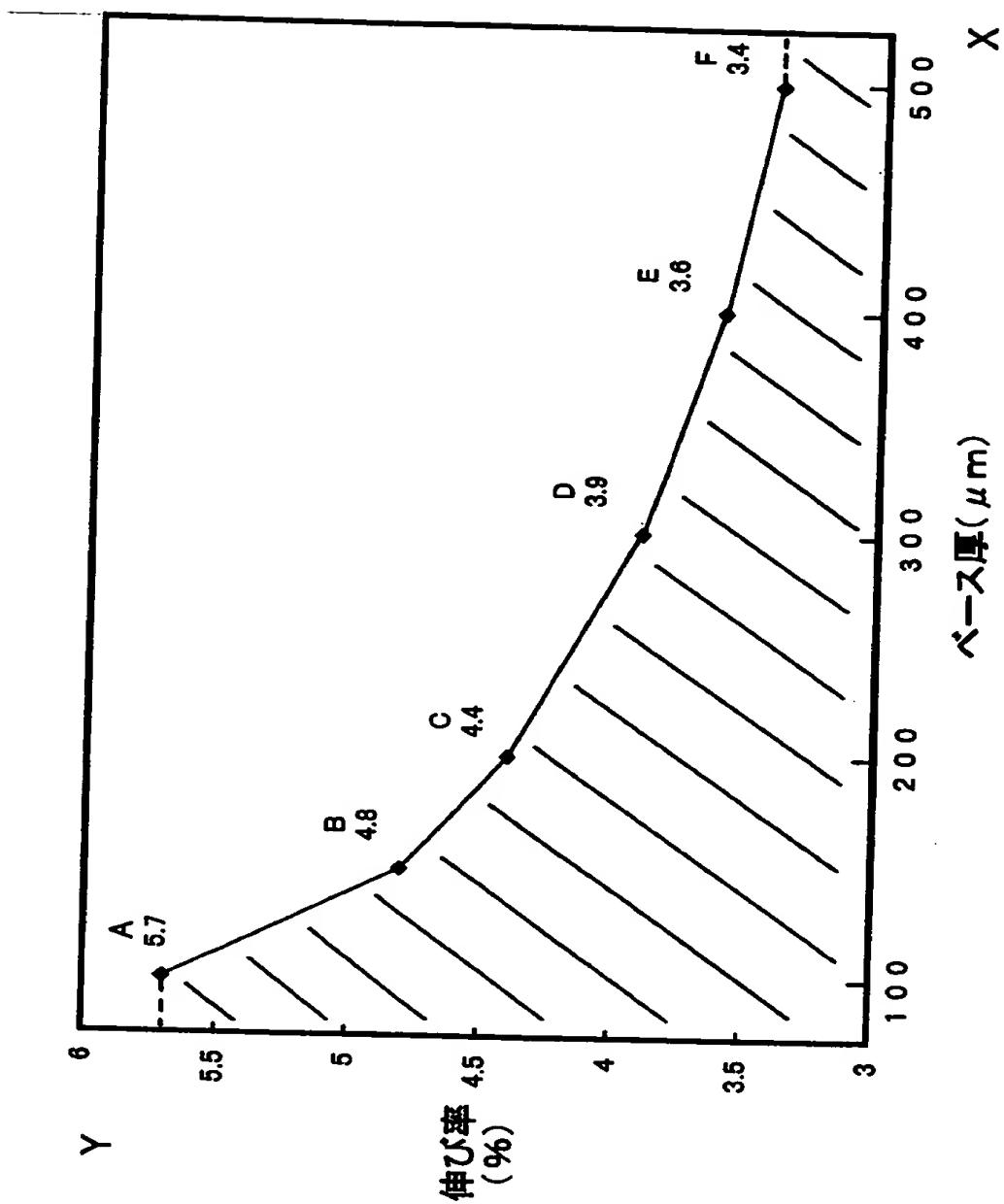
【符号の説明】

- (1) : ハードコート層付き透明プラスチックフィルム
- (1a) : プラスチックベースフィルム
- (1b) : ハードコート層
- (2) : 成形品本体
- (3)(4)(7)(8)(9) : 金型
- (5)(10) : キャビティ

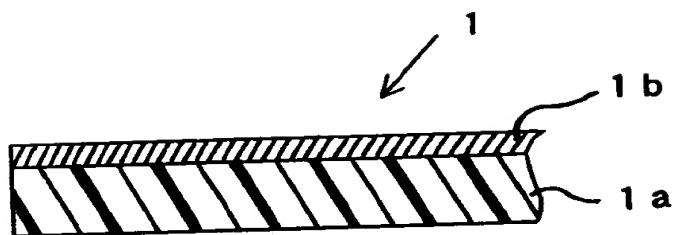
【書類名】

図面

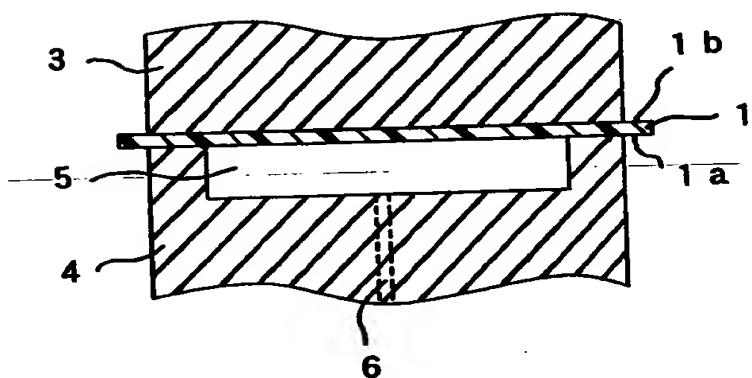
【図1】



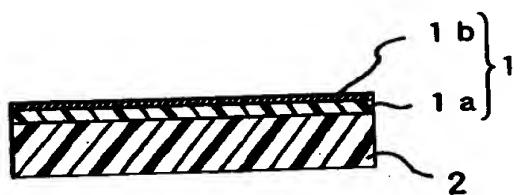
【図2】



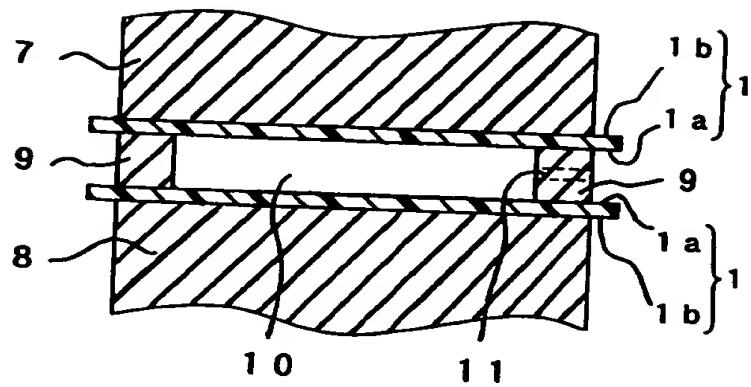
【図3】



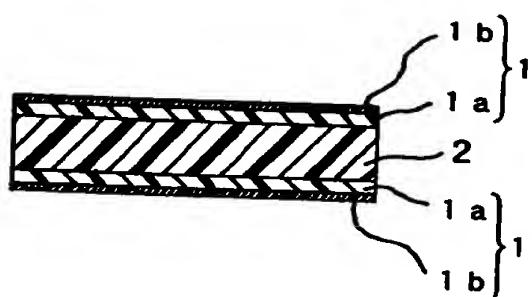
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 射出成形法によりハードコート層が付与されたプラスチック成形品を作製する際に用いられ、成形後にクラックが発生しないハードコート層付きプラスチックフィルムを提供する。

【解決手段】 プラスチックベースフィルム厚を x (μm)、前記ハードコート層付きフィルムを22°C、片側固定、引張り速度20mm/minの条件で引っ張った時の伸び率を y (%) として、 $x \leq 100$ で、 $y < 5.7$ 、 $100 \leq x \leq 150$ で、 $y < -0.018 x + 7.5$ 、 $150 \leq x \leq 200$ で、 $y < -0.008 x + 6.0$ 、 $200 \leq x \leq 300$ で、 $y < -0.005 x + 5.4$ 、 $300 \leq x \leq 400$ で、 $y < -0.003 x + 4.8$ 、 $400 \leq x \leq 500$ で、 $y < -0.002 x + 4.4$ 、 $500 \leq x$ で、 $y < 3.4$ の関係を満たす領域では、前記条件での引張試験を行った際にハードコート層にクラックが発生しない、ハードコート層付き透明プラスチックフィルム。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏名 ティーディーケイ株式会社